

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-176862

(P2002-176862A)

(43) 公開日 平成14年6月25日 (2002.6.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
A 0 1 G 13/02		A 0 1 G 13/02	D 2 B 0 2 4
9/14		9/14	S 2 B 0 2 9
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	C 4 F 0 0 6
27/30		27/30	A 4 F 1 0 0
C 0 8 J 7/04	C E R	C 0 8 J 7/04	C E R S 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-380184(P2000-380184)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000. 12. 14)

(71) 出願人 000111591

ハニー化成株式会社

兵庫県神戸市長田区日吉町3丁目1番33号

(71) 出願人 591108422

広野化学工業株式会社

兵庫県三木市別所町小林244-1

(72) 発明者 山下 晋三

京都府京都市左京区北白川西伊織町28番地

(72) 発明者 奥村 欽一

兵庫県三木市別所町小林244の1 広野化学工業株式会社内

(74) 代理人 100092484

弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防滴性農園芸用フィルム、その製造方法および防滴剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 フィルム基材に対して密着性が良好であり、長期使用によって塗膜の劣化や剥離が生じることなく、優れた防滴性を長期間にわたって持続することが可能な防滴性農園芸用フィルム及びそれを製造する方法を提供する。

【解決手段】 防滴性農園芸用フィルムは、基材上に、樹脂バインダーと無機質コロイドからなる被膜を設けてなり、前記被膜は、その表面上に均一に散在する凹みを有し、該凹みの開口部の平均直径が0.1~0.5 μ m、かつ開口部の面積の合計が全被膜表面積の15~50%である。この被膜は、樹脂バインダーとしてアクリル系樹脂を含有し、無機質コロイドとして5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状の形状であって、その飽和吸水量が0.4 g/g (シリカ) 以上のシリカを主成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルム基材上に、樹脂バインダーと無機質コロイドからなる被膜を設けてなり、該被膜が、その表面上に均一に散在する凹みを有し、その凹みの開口部の平均直径が0.1～0.5 μ m、かつ開口部の面積の合計が全被膜表面積の15～50%であることを特徴とする防滴性農園芸用フィルム。

【請求項2】 前記樹脂バインダーがアクリル系樹脂を含有し、前記無機質コロイドが5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状の形状であって、0.4g/g（シリカ）以上の飽和吸水量を有するシリカからなることを特徴とする請求項1記載の防滴性農園芸用フィルム。

【請求項3】 アクリル系樹脂が、水酸基およびカルボキシル基の少なくとも1種の官能基および／または塩基性窒素原子を含有することを特徴とする請求項2記載の防滴性農園芸用フィルム。

【請求項4】 アクリル系樹脂が2個以上のエポキシ基を有する架橋剤によって架橋されたものであることを特徴とする請求項2または3に記載の防滴性農園芸用フィルム。

【請求項5】 樹脂バインダーとしてアクリル系樹脂を含有し、無機質コロイドとして、5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状の形状を有し、0.4g/g（シリカ）以上の飽和吸水量を有するシリカが分散してなる水性分散液をフィルム基材に塗布することを特徴とする請求項1記載の防滴性農園芸用フィルムの製造方法。

【請求項6】 樹脂バインダーとしてアクリル系樹脂を含有し、無機質コロイドとして、5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状の形状を有し、0.4g/g（シリカ）以上の飽和吸水量を有するシリカが分散された水性分散液よりなることを特徴とする防滴剤組成物。

【請求項7】 さらに2個以上のエポキシ基を有する架橋剤を含有することを特徴とする請求項6記載の防滴剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防滴性被膜を有するポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等の農園芸用フィルム、その製造方法およびそれに使用する塗布型防滴剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、農作物栽培用のハウスやトンネルには、樹脂フィルムが覆いとして使用されている。ところで、この樹脂フィルムを用いる場合、ハウスやトンネル内部の水蒸気はその表面に凝縮して水滴となってフィルムの光透過を妨げ、作物の成長を遅らせたり、さらにフィルムに付着した水滴が落下し、作物に病気が発生する等の問題があった。これらの問題を防ぐために、

樹脂フィルムに防滴剤を塗布することが行われており、これまで種々の防滴剤が提案されている。例えば、特公昭50-6437号公報には、水酸基を含有するアクリル系親水性ポリマーよりなるものが示されており、特公昭53-37075号公報には、界面活性剤と水酸基を含有するアクリル系ポリマーからなる防滴剤が示されており、特公昭63-45432号公報には、コロイド状シリカと界面活性剤からなる防滴剤が示されている。また、特公昭64-2158号公報には、水酸基と酸基を含有する共重合体、無機質ゾルおよび界面活性剤からなる塗布型の防滴剤が示されており、特公平2-18357号公報には、水酸基と酸基を含有する共重合体、アルコールに分散させたコロイド状シリカ、界面活性剤およびアルコールからなる防滴剤が示されている。さらにまた、特公平4-78670号公報では、特定のガラス転移温度を有する疎水性アクリル樹脂、コロイドゾル及び界面活性剤からなる防滴剤が示されている。しかしながら、これらのアクリル樹脂、界面活性剤及びシリカゾルの種々の組み合わせからなる防滴剤は、使用開始の際には十分な防滴性を有しているが、長時間にわたってその防滴性を持続することが困難であるという問題があった。特にポリエチレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体のような比較的極性の低いポリオレフィン系フィルムに対しては、これらの防滴剤は密着性が悪く、耐久性に劣るという問題があった。

【0003】防滴性とその耐久性を改良するものとして、例えば、特開平10-25468号公報には、無機コロイドゾル、アクリル系ポリマーエマルジョン及び架橋剤からなる防滴剤が開示されている。この防滴剤は、耐久性改善のために架橋剤を使用して強固な膜を形成し、さらにフィルムへの密着性を向上させることを図ったものである。しかしながら、この防滴剤についても、使用開始の際の防滴性とその耐久性は十分ではなく、さらに改良が必要である。また、防滴剤の塗布液を保管している際にシリカゾルの沈殿が生じ易く、また架橋剤によりポットライフが低減し、取り扱い難いという問題もある。

【0004】また、特開平7-327522号公報には、合成樹脂バインダーと鎖状コロイダルシリカを含む塗膜層が示され、そしてシリカとして、直径3～30nm、長さ30～500nmの棒状であるものが長期の防滴性に有効であることが述べられている。しかしながら、本発明者等が検討したところ、塗膜厚みが1 μ m以下の薄い被膜の場合には、防滴性が不十分であり、耐久性も不足しているという問題が確認された。

【0005】他方、特開平9-220794号公報には、紫外線吸収型アクリル樹脂と数珠状コロイダルシリカからなる塗膜層を持つフィルムが示され、そして粒子状のアクリル樹脂と球状シリカが連鎖になったシリカを併用する場合に防滴性が良いことが示されている。しか

しながら、紫外線吸収型アクリル樹脂は高価であるために、実用的には大きな問題となる。そこで、アクリル樹脂として、紫外線吸収型以外のものを上記シリカと組み合わせると、防滴性が悪いという結果が生じる。さらに、特開平11-10803号公報には、光触媒と数珠状のコロイダルシリカからなる防滴剤が示されている。しかしながら、この公報に記載の防滴剤には、光触媒による有機物分解促進性のために有機バインダーを使用することができない。また、防滴性には優れているが、ポリオレフィン系フィルムへの密着性に劣り、その耐久性は不十分であるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来提案されている防滴剤は、ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系フィルム等に対しては密着性が不十分であり、さらに長期間使用中の温度変化や光のために塗膜の劣化や剥離が生じ、また水滴により洗い流され、防滴性の耐久性に欠けるという問題がある。また、防滴剤の保管中に液中のゾルの沈殿が発生するという液の安定性に欠けるという問題がある。

【0007】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を改善することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等のフィルム基材に対して密着性が良好であり、長期使用によって塗膜の劣化や剥離が生じることなく、優れた防滴性を長期間にわたって持続することが可能な防滴性農園芸用フィルム及びそれを製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の防滴性農園芸用フィルムの製造に用いるための、保存安定性に優れた塗布型の防滴剤組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記欠点を解決すべく鋭意研究の結果、特定の幾何学的形状を有する被膜構造が防滴性の向上に役立つこと、および特定の樹脂バインダーと特定の無機質コロイドがフィルムへの密着性を改善し、優れた防滴性を示す幾何学的形状の被膜を形成することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の防滴性農園芸用フィルムは、フィルム基材上に、樹脂バインダーと無機質コロイドからなる被膜を設けてなり、該被膜が、その表面上に均一に散在する凹みを有し、その凹みの開口部の平均直径が0.1~0.5 μ m、かつ開口部の面積（開口面積）の合計が全被膜表面積の15~50%であることを特徴とする。本発明の上記被膜は、樹脂バインダーとして、アクリル系樹脂を含有し、無機質コロイドとして、5ないし200個の一次粒子が繋がり、ぶどう房状の形状であって、0.4g/g（シリカ）以上の飽和吸水量を有するシリカを主成分として構成される。

【0010】本発明の上記防滴性農園芸用フィルムは、樹脂バインダーとしてアクリル系樹脂を含有し、無機質コロイドとして、5ないし200個の一次粒子が繋がり、ぶどう房状の形状を有し、飽和吸水量が0.4g/g（シリカ）以上の飽和吸水量を有するシリカが分散された水性分散液を防滴剤組成物として使用し、それをフィルム基材に塗布することによって製造することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の農園芸用フィルムの構成材料について説明する。フィルム基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン系フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系フィルム等が使用できるが、その他従来農園芸用フィルムとして用いられているものであれば、如何なるものでも使用することができる。なお、フィルム基材の表面は、アクリル系樹脂との密着性を高めるために、予めコロナ放電処理またはプラズマ処理等により改質されたものが好ましく、フィルム基材表面の表面張力が3.5 $\times 10^{-4}$ ~7.0 $\times 10^{-4}$ N/cm、特に3.8 $\times 10^{-4}$ ~7.0 $\times 10^{-4}$ N/cmの範囲にあるのが好ましい。

【0012】上記フィルム基材の表面に設けられる被膜は、その表面上に均一に散在する凹みを有し、該凹みの開口部の平均直径が0.1~0.5 μ m、かつ開口部の面積の合計が全被膜表面積の15~50%の範囲にあることが必要である。

【0013】一般に農園芸用フィルムの表面は、平滑な平面または0.1~数 μ mのうねり状態あるいは波状、雲海状にあることが走査型電子顕微鏡（SEM）で観察される（図2参照）。塗布型の防滴剤で表面処理を施した場合のフィルム表面は、防滴剤の種類や塗布方法に拘わらず、無処理面と類似の表面、または突起や凹凸が増加している状態にある。また、使用始めの頃に防滴性に優れた被膜であっても、長期使用した際に防滴性が低下するが、この表面をSEMで観察すると、塗膜に亀裂が多数存在し、塗膜剥離の原因、ひいては防滴性低下原因にもなっていると考えられる。このようなフィルムの表面状態と密着性や防滴性、その耐久性との関係を検討した結果、本発明者は、以下に示す構成を有する防滴剤組成物を用いることによって、開口部の平均直径が0.1~0.5 μ mである凹みが、開口面積の合計が全被膜表面積に対して15~50%の範囲で占有し均一に散在する被膜が得られ、それが優れた防滴性を有することを見出した。

【0014】すなわち、本発明によれば、防滴剤組成物として以下に述べる樹脂バインダーと無機質コロイドを含む水性分散液を用い、フィルム基材に塗布することにより、多数の凹みを有する被膜を形成することができる。

(図1参照)。その被膜には、開口部の平均直径が0.1~0.5 μ mの範囲にある凹みが、全被膜表面積に対する開口面積の合計(開口面積比)15~50%の範囲、好ましくは17~45%の範囲になるように均一に散在する。なお、凹みの深さは、凹みの直径によっても変わるが、一般に0.1 μ m以上の深さがあればよい。

【0015】ここで「開口部」とは、図1で明らかなように被膜面の小孔や小凹みを意味し、SEMでは黒っぽく観察される部分である。図2は被膜のない無塗装のフィルム面を示すが、0.5~1 μ mのうねり状の凹凸が観察されるが、小孔や凹みは少ない。本発明において、平均直径(D)とは、SEMにより黒っぽく観察される凹み(図3はSEMより写しとった凹みの状態を示す)を真上から見た時の幅(B)と長さ(L)から、式： $D = (B+L)/2$ で求められる相当直径を算術平均した値を指す。また、相当直径から円の面積($\pi D \times D/4$)を求め、その面積の合計が全被膜面積に対して占める割合を求め、開口面積比とする。実際の測定に当たっては、2 μ m \times 2 μ mの正方形の被膜面積を基準にして、その中の全ての凹みの大きさを測定して算出する。

【0016】なお、平均直径が0.1 μ m以下の凹みは、電子顕微鏡では観察され難く、また実際に防滴性を発揮する際に形成される水滴の直径が数10 μ m以上であることから、水滴形成防止にはあまり有効ではないと考えられる。他方、平均直径が0.5 μ mより大きいと、被膜の厚み(通常は0.1~5 μ m)に対して凹みの深さの影響が大きくなり、被膜の強度低下を引き起こす。また、開口面積比が15%以下では、防滴性が劣り、他方50%以上では凹みが多すぎて被膜の透明性を低下させ、さらに被膜強度の低下を引き起こす。

【0017】本発明における上記の被膜は、樹脂バインダーと無機質コロイドを必須成分として構成されるが、樹脂バインダーとしては、アクリル系樹脂が使用される。この樹脂バインダーは、ポリオレフィン系フィルム等のフィルム基材に塗布された際に、無機質コロイドとフィルム基材との密着性を高める機能を有する。さらに、この樹脂バインダーは、数 μ m以下の薄膜状態において柔軟性があり、フィルム形成能の少ない無機質コロイドに柔軟性を付与し、フィルム基材が折れ曲がったりしても、また気温の大きな変化に伴う被膜の熱膨張・収縮に基づく被膜の割れや剥離を防ぎ、防滴性を長期間維持することに効果的である。

【0018】本発明において、アクリル系樹脂としては、水酸基およびカルボキシル基の少なくとも1種の官能基および/または塩基性窒素原子を含有するアクリル系樹脂が好ましい。具体的には、アクリル酸またはメタクリル酸〔以下、「(メタ)アクリル酸」という。〕のアルキルエステル類と、水酸基およびカルボキシル基の少なくとも1種を有するビニル単量体および/または塩基性窒素原子を有する単量体とからなる混合物の乳化重

合や溶液重合によって製造される共重合体、およびカルボキシル基を有するアクリル樹脂の塩基性窒素原子を有する有機化合物による部分中和物があげられる。

【0019】上記アクリル系樹脂を構成する(メタ)アクリル酸のアルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数1~20個の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステル、n-ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、デシルエステル、メトキシエチルエステル、ブトキシエチルエステル等があげられる。

【0020】水酸基およびカルボキシル基の少なくとも1種を有するビニル単量体としては、(メタ)アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸等のカルボキシル基を含有するビニル単量体、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド等の水酸基含有ビニル単量体、マレイン酸や無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸等があげられる。

【0021】また、塩基性窒素原子を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチルエステル、N,N-ジエチルアミノエチルエステル、N,N-ジメチルアミノプロピルエステル、オクタデシルアクリルアミド、(メタ)アクリル酸のイミダゾール塩が挙げられる。また、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂と中和する塩基性窒素原子を有する有機化合物としては、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、イミダゾール等があげられる。

【0022】本発明における上記アクリル系樹脂においては、本発明の効果を損なわない限り、上記以外の共重合可能なビニルモノマーを0~30重量%〔以下、含有量に関する「重量%」は「%」で示す〕の範囲で用いることができる。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のアルケニルベンゼン、アクリロニトリルのような硬質樹脂となる単量体、ブタジエン、イソブレン、酢酸ビニル等の軟質樹脂となる単量体があげられる。さらにまた、ポリオレフィン系フィルム等のフィルム基材と無機質コロイドとの密着性を高めるために、少量の架橋性単量体、例えば、エチレングリコールジメタクリレート等を併用することもできる。その場合、アクリル系樹脂は、部分的に架橋構造を有するものとなる。

【0023】本発明において、上記アクリル系樹脂における(メタ)アクリル酸アルキルエステル類の単量体成分は、少なくとも50~98%、好ましくは60~98%の範囲で含まれる。他方、水酸基およびカルボキシル基の少なくとも1種を有する単量体成分は、0.5~

50%、好ましくは1~30%の範囲で含まれる。その含有量が0.5%より低い場合は、アクリル系樹脂の水分散性が劣り、また後記する架橋剤を併用した場合、架橋度が不足してポリオレフィン系フィルム等のフィルム基材に対するアクリル系樹脂の密着性が劣り、防滴性の耐久性を悪化させる。他方、50%を超えると、水溶性が増加し、塗膜の耐水性を低下させる上に、架橋剤との反応性が高まり、組成物の混合状態でゲル物の発生やポットライフの短縮が認められ、均一で平滑なフィルム面を形成できない場合がある。また、塩基性窒素原子を有する単量体成分が使用される場合は、1~30%、好ましくは2~25%の範囲である。1%未満の場合には得られるアクリル系樹脂と架橋剤中のエポキシ基との架橋反応性を向上させる効果が少ない。また30%を超えるとアクリル系樹脂の塩基性度が高くなり、水系組成物のpHが9.0以上となり、エポキシ基の反応性が高くなり過ぎ、ポットライフが短くなり、実用上液として使用し難いばかりでなく、塗膜の耐水性も低下する。

【0024】本発明において、上記アクリル系樹脂は水系組成物として使用される。ここで水系とは樹脂の分散媒として水を60%~100%、好ましくは70%~100%を含む水性溶媒を用いるものである。水以外の水性溶媒としては、水溶性の有機溶剤が好ましく、具体例としてメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類があげられる。

【0025】したがって、上記アクリル系樹脂は、乳化重合によって作製されたものがそのまま使用可能である。乳化重合によるエマルジョンの製造の際、ラジカル重合用触媒や界面活性剤、水性溶媒は特に限定されず、通常本業界で公知のものが使用される。また、溶液重合による場合は、重合後に水系化する必要があるため、前記の水溶性溶剤を使用するのが好ましい。触媒は通常のラジカル重合用触媒が使用される。

【0026】本発明において被膜と構成する他の必須成分である無機質コロイドとしては、5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状の形状であり飽和吸水量が0.4g/g(シリカ)以上であるコロイダルシリカが使用される。この無機質コロイドは、フィルム表面に親水性を付与する機能と被膜表面に凹凸形状を付与する機能を有する。すなわち、親水性が高いこと、および被膜形成の際に凹みを形成し表面積の増加と共に水滴の破壊、それによる水滴が流下し易い状態を形成するのに役立つ。

【0027】一般にシリカは、粒子径10~50nmを有する球状や棒状の一次粒子を形成する。この一次粒子が連鎖を形成し、「鎖状(棒状シリカの直線的連結体)」、「数珠状(球状シリカの連鎖状体、または連結

した球が分岐したもの/および屈曲したもの)」、あるいは「ぶどう房状(球状シリカが連結し3次的に凝集したもの)」等が知られている。本発明では、球状シリカが連結し3次的に凝集したぶどう房状のものが使用される。具体的には、5~100nmの球状コロイダルシリカ粒子(一次粒子)が少なくとも5個~200個、好ましくは7個~150個連鎖を形成し、かつ3次的に繋がった構造を有するものを使用する。

【0028】なお、この3次的な繋がりとはストラクチャーと呼ばれており、そしてストラクチャー形状は電子顕微鏡でも観察されるが、数値的には、カーボンブラックの解析に一般的に用いられているごとく、特定の液体(カーボンブラックの場合はジブチルフタレート)の吸着量により評価される。本発明における防滴性は、親水性と密接に関係しており、疎水性物質であるジブチルフタレートの吸着量による評価は意味がないので、水の吸着量を測定し、多いほどストラクチャー構造が発展していると評価する。すなわち、120℃で12時間乾燥したシリカを、湿度100%、温度60℃の空气中に放置し、重量増加が認められなくなる状態まで水を吸着させた際の乾燥シリカに対して、増加した重量(g)を単位シリカ重量(g)当りの飽和吸水量として評価基準とする。本発明は、このようにして求めた飽和吸水量が0.4g/g(シリカ)以上、好ましくは0.45g/g(シリカ)以上のシリカを用いる。飽和吸水量が0.4g/g(シリカ)以下では流動性が劣るものとなる。上限は特にないが、実際的に入手できるシリカの飽和吸水量は1g/g(シリカ)以下である。

【0029】本発明において用いるぶどう房状のコロイダルシリカは、微少な空隙を多数保有するために、被膜上においても凸凹やミクロ的な空隙を形成し、水や水蒸気を多く含み易い。さらにアクリル系樹脂とのからまり合いも強く、シリカ粒子が塗布面から脱落するのを防止する効果がある。また、被膜形成の段階で被膜に空孔が存在し、応力緩和機能を有し、屈曲によっても被膜の破断が少なく、長期の使用に耐えるという特徴を発揮する。

【0030】球状コロイダルシリカの連鎖は、一次粒子の連鎖が5個以下であると吸水性に劣り、またアクリル系樹脂との絡み合いも少なく、防滴性の耐久性にも劣る。また、一次粒子の連鎖が200個以上であると凝集粒子の形状が大きくなり塗膜を形成する際の表面の凹凸が大きくなりフィルムの透明性を低下させる。ぶどう房全体の長さは50~1,000nm、好ましくは100~500nmである。シリカ粒子の表面は、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などで処理を施し、塗料液の安定性を高め、さらにフィルム上の塗膜の耐水性を高めることができる。

【0031】本発明における無機質コロイドには、上記ぶどう房状のコロイダルシリカと共に他の親水性無機コ

ロイドゾル、例えば、球状コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイド状チタン、コロイド状ジルコニア、コロイド状スズ酸等を併用することもできる。また、無機質コロイドは、水以外の溶媒、例えば、メタノールやエタノールなどのアルコールが混合されたゾルであってよい。

【0032】本発明の防滴剤組成物は、上記のアクリル系樹脂の水系組成物と、上記のぶどう房状コロイダルシリカを含有する無機質コロイドとを混合した水性分散液よりなる。防滴剤組成物におけるアクリル系樹脂の含有量は、防滴剤組成物に含まれる被膜形成固形物中、10～95%の範囲であり、好ましくは25～85%、さらに好ましくは30～65%の範囲に設定される。また、ぶどう房状コロイダルシリカは、被膜形成固形物中、4～80%の範囲であり、好ましくは10～70%、さらに好ましくは20～65%の範囲に設定される。ぶどう房状コロイダルシリカの含有量が4%未満では、被膜における前記開口面積の合計が、15～50%の範囲にならなくなり、親水性の効果が少なく、防滴性に劣るものとなる。他方、80%を超えると、被膜の透明性が低下するばかりでなく、被膜の強度が低下し、防滴性の耐久性が劣るものとなる。

【0033】本発明の上記防滴剤組成物には、架橋剤を含有させるのが好ましい。架橋剤としては、2個以上のエポキシ基を有する架橋剤が好ましく、このものは水酸基およびカルボキシル基と反応性を有する多官能型化合物であり、アクリル樹脂、無機質コロイドや後述する界面活性剤と反応し、塗膜の耐水性を向上し、さらにポリオレフィンフィルム等のフィルム基材との密着性を向上させる作用をする。このような架橋剤として、公知のものが使用できる。具体例として、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応生成物、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ダイマー酸ジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールあるいはグリセロール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンとの反応生成物、例えば、ポリオキシエチレンソルビトールポリグリシジルエーテル等、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂をあげることができる。これらのエポキシ樹脂は、通常単独でまたは2種以上混合して用いられ、上記アクリル系樹脂の水系組成物に含有させればよい。なお、水系組成物との混合性をよくするために、これらのエポキシ樹脂は水溶性または水分散性のあるものが推奨されるが、その他のものは乳化剤等で水への分散性を高めた状態にした後に使用すればよい。本発明の防滴剤組成物には、さらに3級アミンのような触媒を併用するこ

とができる。またエポキシ化合物以外の公知の架橋剤を本発明の効果を損なわない限り併用することもできる。例えば、フェノール樹脂類、アミノ樹脂類、アミン化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、シラン化合物等があげられる。

【0034】本発明において、上記した架橋剤は、防滴剤組成物の被膜形成固形物中0.1～20%の範囲で含有させればよい。好ましくは0.5～10%、さらに好ましくは1～7%の範囲である。架橋剤の含有量が0.1%以下では架橋効果が認められなくなり、塗膜のフィルムへの密着性、防滴性の耐久性の改善効果が得られなくなる。また20%以上では塗膜が硬くなり過ぎ、防滴性が劣るものとなる。

【0035】さらにまた、本発明の防滴剤組成物には、他の添加剤として、親水性のある界面活性剤を含有させることが好ましい。具体例として、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレート等のソルビトール脂肪酸エステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリンステアリン酸、デカグリセリンステアリン酸等のポリグリセリン脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル等の水酸基を有するエポキシ化合物があげられる。水酸基の量としては、界面活性剤中の水酸基価が5～600mg KOH/gのものが好ましい。水酸基価が5mg KOH/gより小さいと架橋剤との反応性に劣り、塗膜のフィルムへの密着性や防滴性の耐久性の改善効果がなくなる。また、600mg KOH/gより大きいと架橋剤配合した液のポットライフが短くなる。

【0036】これらの界面活性剤を含有させる場合、防滴剤組成物の被膜形成固形物中に0.5～15%の範囲で用いればよく、好ましくは1～10%、さらに好ましくは4～9%の範囲である。0.5%以下の場合には防滴性の改善効果がなく、他方、15%以上では塗膜の密着性の耐久性に劣るものとなる。

【0037】さらにまた、本発明の防滴剤組成物には、光透過量やハウス内の霧の発生を抑制するために、紫外線吸収剤、防霧剤等、公知の添加剤を加えることができる。紫外線吸収剤としては、従来公知のものが利用でき、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ターシャリーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物があげられる。また、防霧剤としては、パーフロロアルキル基またはパーフロロアルケニル基を含有するフッ素系低分子または高

分子化合物、ポリエーテル変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルなどのシリコン系防霧剤があげられる。

【0038】その他、防滴剤が水中で安定に分散し、フィルム表面に塗布し易くするために、消泡剤、濡れ剤、造膜助剤、可塑剤、増粘剤、顔料、顔料分散剤、エマルジョン安定剤等の塗料工業で一般的に使用される添加剤を含有させることができる。

【0039】本発明において用いる防滴剤組成物におけるアクリル系樹脂、ぶどう房状のコロイダルシリカ、および所望により添加される架橋剤および界面活性剤の各成分の含有量をまとめて示すと、次の通りである。すなわち防滴剤組成物の被膜形成固形物中、アクリル系樹脂、ぶどう房状のコロイダルシリカ、架橋剤および界面活性剤は、それぞれ10～95%、4～80%、0.1～20%および0.5～15%である。本発明における好ましい組成物は、上記の各成分の含有量が、それぞれ25～85%、10～70%、0.5～10%および1～10%の範囲のものであり、さらに好ましい組成物は、上記の各成分の含有量が、それぞれ30～65%、20～65%、1～7%および4～9%の範囲のものである。

【0040】本発明の防滴性農園芸用フィルムは、上記のフィルム基材上に、上記の防滴剤組成物を塗布することによって作製することができる。具体的には、上記樹脂バインダーの水系組成物および上記無機質コロイドの水系組成物、必要に応じて界面活性剤およびその他の添加剤よりなる混合物を主剤として予め用意しておき、上記架橋剤（硬化剤）を使用する直前に混合して防滴剤組成物とし、それを塗布する方法、或いは各成分を個々に用意しておき、使用直前に混合して防滴剤組成物を形成し、それを塗布する方法がある。防滴剤組成物は、使用の際に水やアルコール等の溶剤で希釈し、塗装し易い濃度および粘度に調整することができる。防滴剤組成物の固形物濃度は、0.5～20%、好ましくは1～15%の範囲に設定される。防滴剤組成物をフィルム基材表面に塗布する方法としては、ロールコート法、デップコート法、ハケ塗り法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、グラビアコート法等、一般的に塗装の際に実施される方法が利用できる。上記防滴剤組成物の塗布量は、乾燥後の固形分として0.01～5 g/m²、好ましくは0.1～3 g/m²の範囲に設定される。

【0041】上記防滴剤組成物をフィルム基材の表面に

塗布した後、強制または自然乾燥により水を蒸発させて被膜を形成する。強制乾燥法としては、熱風法、遠赤外線輻射熱法等が採用される。乾燥温度は40～130℃、好ましくは50～90℃の範囲に設定される。

【0042】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0043】（アクリル樹脂の水系組成物の調製）攪拌機、還流冷却機、温度計および原料投入口を備えた4口フラスコ中に、イソプロピルアルコール（IPA）200 gを仕込み、内温を80℃に保ちながら攪拌下、表1に示す単量体および触媒の種類と量からなる混合物を3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.5 gを1時間毎に3回追加して合計3時間反応熟成し、残存単量体を低減した。得られた共重合体溶液に中和剤として表1に記載のアルカリ溶液を徐々に添加し、pHを約7に調整した。次に水を200 g加えた後、減圧下55℃以下の温度でIPAを蒸発させ、最後に水で調整して固形物濃度30%の共重合体の水系組成物を得た。

【0044】実施例1～5、比較例1～5、参考例1
上記のようにして得られたアクリル樹脂（樹脂A）の水系組成物を用いて、アクリル樹脂：シリカ：ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレート＝5：5：変量（表2参照）：7（すべて固形物換算）の組成比を有し、固形物濃度30%の水系組成物を調製し、主剤とした。ここでシリカとして、表2に示した種類と量を用いた。次いで、使用直前に上記主剤に架橋剤としてソルビトールポリグリシジルエーテルを、主剤：架橋剤＝100：5（固形物比）で混合し、さらに水を加え、防滴剤組成物として固形物濃度8%の調合液を得た。

【0045】得られた調合液を、膜厚100 μmのポリエチレン（PE）フィルムに、乾燥後の塗布量（固形物として）が0.7 g/m²となるようにバーコート法により塗布し、70℃で1分間熱風乾燥して、被膜をフィルム上に形成し、防滴性農園芸用フィルムを作製した。なお、PEフィルムは塗布前のヘイズが15.0%のものを使用した。なお、実施例1における被膜表面のSEM写真を図1として示す。また、原反の無処理PEフィルムについて、その表面のSEM写真を図2として示し、それを参考例1として比較対象とした。

【0046】

【表1】

樹脂名	単量体の量					触媒量	溶媒量	中和に使用するアルカリ溶液 ^{#1}	
	MMA	BMA	AA	HEMA	DMMA			EMI	NH ₃
樹脂A	180	60	60	—	—	2	50	4	13
樹脂B	160	80	60	20	—	2	50	4	13
樹脂C	160	60	60	—	20	2	50	—	14

#1 アルカリ成分は5%水溶液として使用

なお、表1中、各符号の意味は次の通りである。MM

A：メタクリル酸メチル、BMA：メタクリル酸ブチ

ル、AA：アクリル酸、HEMA：メタクリル酸2-

ヒドロキシエチル、DMMA：メタクリル酸ジメチル

アミノエチル、EMI：2-エチル-4-エチルイミダ
ゾール、NH₃：アンモニア純分（但し13%液を使
用）

【0047】

【表2】

	シリカ #1	一次粒径 nm	一次粒子の連鎖個数または 二次粒子の長さ、形状	飽和吸水量 g/g (M)	配合量 #2 重量部
実施例1	スノーテックス PS-H	18~23	30~100個、おどろ房状	0.50	45
実施例2	スノーテックス PS-L	35~40	10~80個、おどろ房状	0.45	45
実施例3	キャボット M5	7~30	10~150個、おどろ房状	0.80	45
実施例4	スノーテックス PS-H	18~23	30~100個、おどろ房状	0.50	20
実施例5	スノーテックス PS-H	18~23	30~100個、おどろ房状	0.50	100
比較例1	スノーテックス C	10~20	1個、単粒子	0.15	45
比較例2	スノーテックス 20L	40~60	1個、単粒子	0.12	45
比較例3	スノーテックス UP	太さ 5~20	棒状物が数10個繋がり40~ 300nmの長さを形成	0.36	45
比較例4	スノーテックス OUP	太さ 5~20	棒状物が数10個繋がり40~ 300nmの長さを形成	0.33	45
比較例5	カボット QS-102	太さ 10~20	棒状物が数10個繋がり平均 170nmの長さを形成	0.55	45

#1 スノーテックスは日産化学工業（株）製コロイダルシリカの商品名、キャボットはCABOT Corp. 社の商品名、レオロシールは（株）トクヤマの商品名

#2 配合割合は、アクリル樹脂：シリカ：ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレート=55：変量（表中記載）：7の組成比（すべて固形物換算）

なお、表2における飽和吸水量は、前記したとおりの値である。すなわち、120℃で12時間乾燥したシリカを、湿度100%、温度60℃の空气中に放置し、重量増加が認められなくなる状態まで水を吸着させた際の乾燥シリカに対して、増加した重量（g）を単位シリカ重量（g）当りの飽和吸水量とする。

【0048】次に上記のようにして得られた防滴剤組成物およびそれを用いて作製された防滴性農園芸用フィルムの性能を後記の試験法により評価した。結果を後記表3に示す。

【0049】実施例6

実施例1において、架橋剤であるソルビトールポリグリシジルエーテルを使用しないこと以外は、実施例1に従って防滴性農園芸用フィルムを作製し、同様に実験を行った。その結果を表3に示す。

実施例7

実施例1においてアクリル系樹脂を表1の樹脂Bに変えた以外は、実施例1に従って防滴性農園芸用フィルムを

作製し、同様に実験を行った。その結果を表3に示す。

実施例8

実施例1においてアクリル系樹脂を表1の樹脂Cに変えた以外は、実施例1に従って防滴性農園芸用フィルムを作製し、同様に実験を行った。その結果を表3に示す。

実施例9

実施例1においてフィルムをエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムに変えた以外は、実施例1と同様に防滴性農園芸用フィルムを作製し、同様に実験を行った。その結果を表3に示す。

【0050】（主剤液安定性試験）：主剤を40℃で30日保管した際の沈殿物の生成状況から次の評価基準に従って判断した。

○：均一な液状

△：沈殿層が生成するが、軽く混合すると容易に均一となる

×：底に沈殿層が生成し、強く混合しても均一な液にならない

（液塗布性試験）：主剤と硬化剤を配合した調合液をフィルム上にバーコーターで塗布した際に、フィルム上の調合液の付着状況を観察し、次の評価基準に従って評価した。

○：全くはじくことなく液がムラもなく均一に濡れている

△：少しはじくが液はほぼ均一である

×：はじきが多く、均一な塗膜を形成しない

【0051】（密着性試験）：フィルム上に塗布・乾燥後の塗膜を2日後にセロハンテープを強く貼り付け、急激に剥離した際にフィルム上やセロハンテープ上の塗膜の付着状況を観察し、次の評価基準に従って評価した。
○：フィルム上の塗膜のハガレがなく光沢もほとんど変化しない

△：フィルム上の塗膜のハガレがなく光沢は少し低下し、セロハンテープ側もわずかに光沢低下する

×：フィルム上の塗膜が剥離し、セロハンテープにも塗料の付着が顕著に認められる

（透明性保持試験）：塗布前のフィルムのヘイズと塗布・乾燥後のヘイズの変化を次の式によって産出し％で示した。100％に近い値ほど優れていることを意味する。

透明性保持率＝{(塗布前のヘイズ) / (塗布後のヘイズ)} × 100

なお、ヘイズの測定は、デジタルヘイズメーター（日本電子工業社製）により行った。

【0052】（促進防滴性試験）：フィルムを縦15cm×横7cmの亚克力製の枠に固定し、塗布面を下方にして温度一定の環境試験室内に置いた恒温水槽の上に水平面に対して10度の傾斜をつけて設置した。試験室の温度を5℃とし、恒温水槽の温度を20℃とし、試験フィルム面の水滴の様子を経時的に観察した。評価基準

は次のとおりである。

5：フィルム面が均一に濡れ、水滴がない

4：水滴が数個以内あるが、水滴の厚みが薄い

3：水滴が多くあり、水滴は独立しており流下する

2：水滴が多くあり、連続的に繋がっており、少ししか流下しない

1：全体に水滴が付着し、流れない

（初期流滴性）：促進防滴性試験において、実験開始1日後、1ヶ月、3ヶ月後、および6ヶ月後に試験フィルムを恒温水槽から外し、太陽光の下に乾燥させた後に再度促進防滴性試験を続行した。再開当初はフィルム試験面に水滴が付着したが、その水滴が消滅し、再開前の防滴性を示すまでの時間を測定した。その時間が短い程良い性能であることを示す。

【0053】（平均直径）SEM写真より2μm×2μmの部分を書しとり（図3）、黒っぽく見える各凹み（孔）について、その長手方向と幅方向の長さ（幅（B）と長さ（L））を測定し、式：D＝(B+L)/2により相当直径を求め、それを算術平均した。

（開口面積比）前記したとおり、相当直径から円の面積(πD×D/4)を求め、その面積の合計が全被膜面積に対して占める割合を求めた。

【0054】

【表3】

防滴剤 組成物	主 剤 液 安 定 性	液 塗 布 性	密 着 性	透 明 性 保 持 率 (%)	促進防滴性				初期防滴性 (時間)				開口性状	
					開 始 時	1 ヶ 月 後	3 ヶ 月 後	6 ヶ 月 後	開 始 1 日 後	1 ヶ 月 後	3 ヶ 月 後	6 ヶ 月 後	平 均 直 径 (μm)	開 口 面 積 比 (%)
実施例1	○	○	○	94	5	4	4	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	27
実施例2	△	○	○	90	4	4	4	4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	32
実施例3	△	△	○	80	4	4	4	4	0.5	0.5	1.0	1.0	0.4	30
実施例4	○	○	○	97	4	4	4	3	0.5	0.5	1.0	1.0	0.2	18
実施例5	○	○	○	90	5	5	5	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	41
実施例6	○	○	△	95	5	4	4	3	0.5	1.0	1.0	1.0	0.2	26
実施例7	○	○	○	95	5	4	4	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	28
実施例8	○	○	○	95	5	4	4	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	28
実施例9	○	○	○	95	5	4	4	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	27
比較例1	○	○	○	96	3	3	2	2	1.0	1.0	2.0	2.0	なし	なし
比較例2	○	○	○	95	3	3	2	2	1.0	1.0	2.0	2.0	なし	なし
比較例3	○	○	○	95	4	4	3	3	1.0	1.0	2.0	2.0	なし	なし
比較例4	△	△	○	41	5	4	3	3	0.5	1.0	2.0	2.0	0.5	13
比較例5	×	×	△	60	5	2	2	中止	0.5	2.0	2.0	中止	0.6	53
参考例1#1	—	—	—	—	1	中止	—	—	無し	中止	—	—	なし	なし

#1 PEフィルム基材（図2）：表面には凹みが殆どないので、平均粒径および開口面積比は「なし」とした。

【0055】表3の結果から明らかなように、本発明の実施例の場合は優れた効果を奏する。すなわち、実施例1～9の被膜表面の開口性状は、平均直径0.1～0.

5μm、開口面積比15～50％であり、優れた透明性と防滴性、その耐久性を有している。これに対して、比較例1～3および参考例1のように凹みの無い被膜では、防滴性やその耐久性に劣っている。他方、平均直径や開口面積比の大きい比較例4および5では、透明性が低下し防滴性の耐久性も悪くなっている。また、本発明

による5ないし200個の一次粒子が繋がりぶどう房状であり飽和吸水量が0.4 g/g (シリカ) 以上であるシリカを用いた実施例1～3の場合は、一次粒子のみからなるシリカを用いた比較例1および2の場合に比較して、非常に優れた防滴性の持続と初期流滴性を有している。また、棒状の一次粒子が繋がり二次粒子を形成したシリカを用いた比較例3および4の場合に比しても、優れた防滴性と初期流滴性を有している。また、飽和吸水量が0.4 g/g (シリカ) 以上であるが棒状の一次粒子が繋がりぶどう房状でない二次粒子を形成したシリカを用いた比較例5の場合は、防滴性や初期流滴性は優れているが、フィルムの透明性保持率が大幅に低下している。また、シリカの配合量を変えた実施例4および5の場合は、実施例1の場合と同様に良好な性能を有している。

【0056】

【発明の効果】本発明は次のような作用効果を有し、産業上の利用価値が極めて高いものである。本発明の防滴剤組成物は、吸水性に優れたシリカを用い、被膜上でも凹凸を形成し高い吸水能力を保持するので、優れた防滴性を発揮する。また、樹脂バインダーとして、アクリル系樹脂を用いているので、ポリオレフィン等に対する密着性に優れており、特にコロナ放電処理等によって改質されたフィルム面に対して優れた密着性を有している。また、柔軟性のあるアクリル系樹脂を含む樹脂バインダーと、無機質コロイドとして、ハイ・ストラクチャー構

造のぶどう房状コロイダルシリカとを使用しているので、透明性を低下することなく流滴性を高めると共に、塗膜からの脱落が従来のシリカより少なく、防滴性を長期にわたり維持することができる。さらにまた、本発明の防滴剤組成物は、親水性アクリル系樹脂とコロイダルシリカを使用するためにシリカの沈降が生じ難く、液の保存安定性に優れている。

【0057】したがって、本発明の防滴剤組成物を用いることによって、優れた防滴性およびその耐久性を有する農園芸用フィルムを容易に作製することができる。そして作製された本発明の防滴性農園芸用フィルムは、被膜が、水蒸気が凝縮して水滴を形成する際に水滴とならずに水膜を形成し易い幾何学的形状を有するので、極めて優れた防滴性を有しており、また、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等のフィルム基材に対して密着性が良好であり、長期使用によって塗膜の劣化や剥離が生じることなく、優れた防滴性を長期間にわたって持続することが可能である。

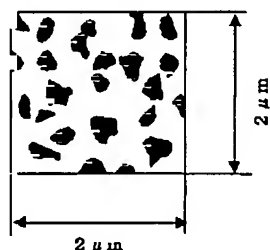
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の被膜表面の顕微鏡写真 (SEM) である。

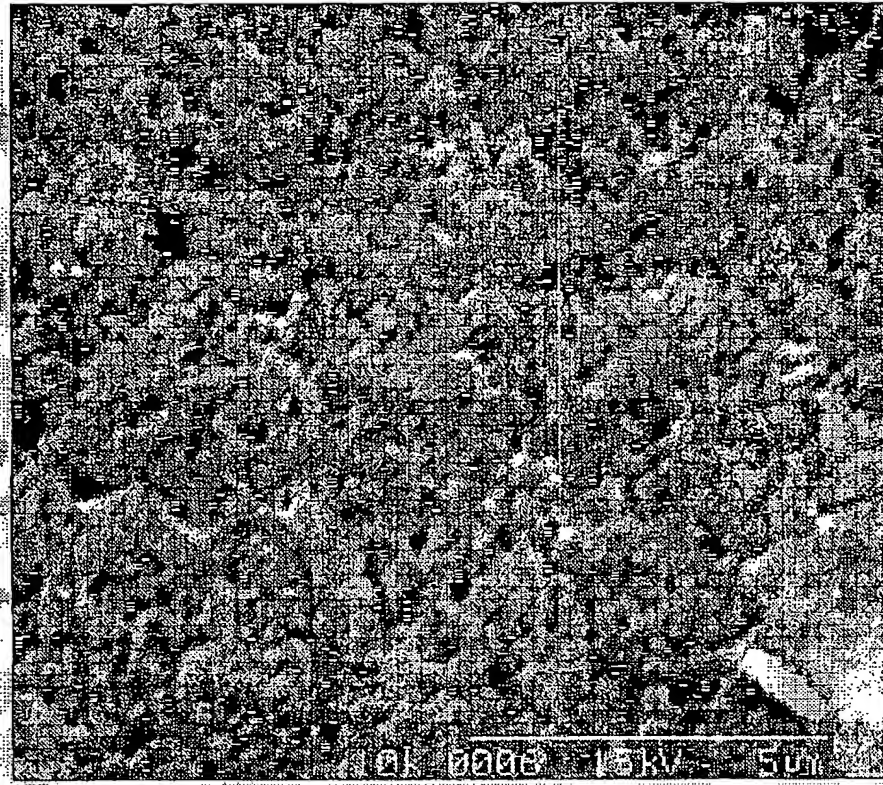
【図2】 参考例1のPEフィルムの表面の顕微鏡写真 (SEM) である。

【図3】 平均直径および開口面積比を求めるために、顕微鏡写真から写しとった部分の図である。

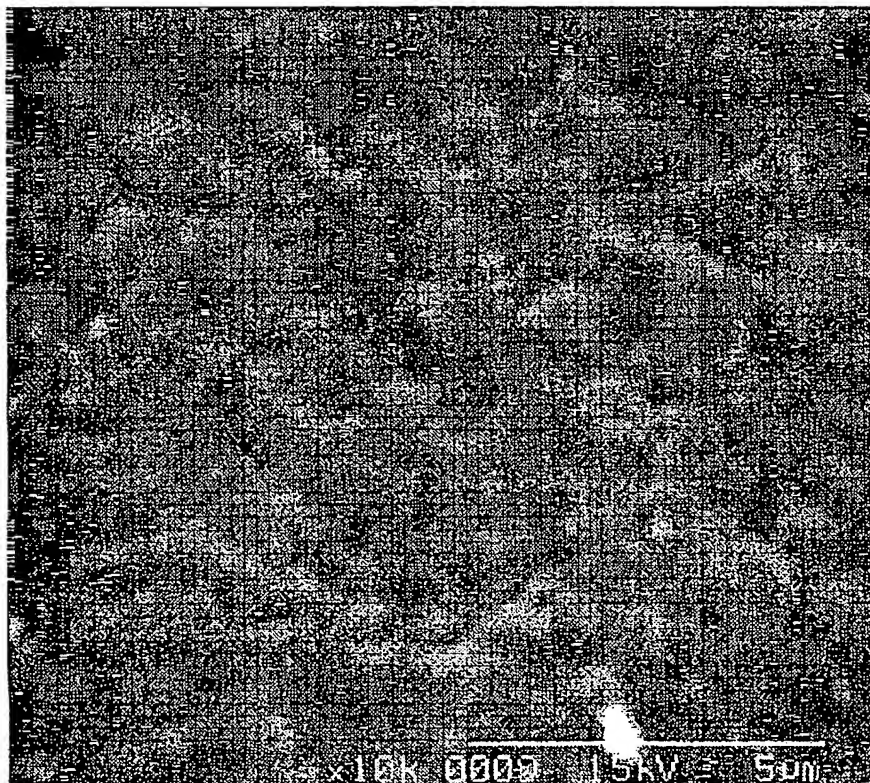
【図3】



【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	(参考)
C08K 3/36		C08K 3/36	
C08L 33/00		C08L 33/00	
(72)発明者 志原 忠		Fターム(参考)	2B024 DB01
兵庫県神戸市長田区日吉町3丁目1番33号			2B029 EB03 EC03 EC04 EC16
ハニー化成株式会社内			4F006 AA12 AB24 AB76 BA10 CA06
			DA04
			4F100 AA01B AA20B AH02B AH03B
			AK04 AK25B AK25K AK53B
			AL06B AR00B AT00A BA02
			CA02B DE10B GB01 JD15B
			JK06 JL00 JL07B JL11
			JM01B JM10B
			4J002 BG071 CD012 DJ016 FD016
			FD142 GH02 HA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.